



**Behördenzeichen**

⑪

# Offenlegungsschrift 27 07 416

⑫

Aktenzeichen: P 27 07 416.4-33

⑬

Anmeldetag: 21. 2. 77

⑭

Offenlegungstag: 15. 9. 77

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

20. 2. 76 Japan 18072-76

⑲

Bezeichnung:

Polymere Zubereitungen zur Herstellung von  
Sekundärelektronenvervielfachern und Verfahren zur Herstellung der  
Zubereitungen

⑳

Anmelder:

Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kadoma, Osaka (Japan)

㉑

Vertreter:

Berg, W.J., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat.; Stadl, O., Dipl.-Ing.;  
Schwabe, H.-G., Dipl.-Ing.;  
Sandmair, K., Dipl.-Chem. Dr.jur. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

㉒

Erfinder:

Kishimoto, Yoshio, Hirakata, Osaka (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Polymere Zubereitung zur Herstellung von Sekundärelektronenvervielfachern gekennzeichnet durch ein Grundpolymerisat mit einer Sekundärelektronenausbeute, die größer als eins ist, und durch molekular dispergierte, leitende Moleküle sowie durch feinkörnig dispergierte, leitende Partikel.
2. Polymere Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die molekular dispergierten, leitenden Moleküle in dem Grundpolymerisat feinverteilt sind.
3. Polymere Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die molekular dispergierten, leitenden Moleküle chemisch an das Grundpolymerisat gebunden sind.
4. Polymere Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die molekular dispergierten, leitenden Moleküle ladungsübertragende, organische Halbleiter sind.
5. Polymere Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die feinkörnig dispergierten, leitenden Partikel Ruß oder Graphit sind.
6. Polymere Zubereitung nach Anspruch 2, dadurch gekenn-

zeichnet, daß das Grundpolymerisat eine polymere Elektronendonator-Zubereitung ist.

7. Polymere Zubereitung nach Anspruch 2, dadurch gezeichnet, daß die molekular dispergierten, leitenden Moleküle Metallsalze von 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan sind.

8. Polymere Zubereitung nach Anspruch 4, dadurch gezeichnet, daß die molekular dispergierten, leitenden Moleküle Ionenradikalsalze von 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan oder Halochinon sind.

9- Polymere Zubereitung nach Anspruch 6, dadurch gezeichnet, daß die polymere Elektronendonator-Zubereitung Urethanbindungen ( $\text{NHCOO}$ ) enthält.

10. Polymere Zubereitung nach Anspruch 7, dadurch gezeichnet, daß das Metallsalz ein Kalium- oder Natriumsalz ist.

11. Verfahren zur Herstellung von polymeren Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gezeichnet, daß Elektronenakzeptoren in der Nähe der Oberfläche einer Form dotiert werden, die aus einer polymeren Elektronendonator-Zubereitung mit einer Sekundärelektronen-Emissionsausbeute gebildet ist, die höher als eins ist, und die die feinkörnig dispergierten, leitenden Partikel aufweist.

2707416

- 31 -  
3

12. Verfahren zur Herstellung einer polymeren Zubereitung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß molekular dispergierte, leitende Moleküle in der Nähe der Oberfläche einer Form dotiert werden, die aus der polymeren Zubereitung gebildet ist, die die feinkörnig dispergierten, leitenden Partikel und das Grundpolymerisat aufweist, welches eine höhere Sekundärausbeute als eins hat.

709037 / 0854

DR. BERG DIPLOM-ING. STAPP  
DIPLOM-ING. SCHWABE DR. DR. SANDMAIR  
PATENTANWÄLTE  
8 MÜNCHEN 86, POSTFACH 860245

2707416

4

Anwaltsakte: 27 871

21. FEB 1977

Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.  
Kadoma-shi, Osaka-fu  
Japan

---

Polymere Zubereitungen zur Herstellung von Sekundär-  
elektronenvervielfachern und Verfahren zur Herstel-  
lung der Zubereitungen

---

Die Erfindung betrifft polymere Zubereitungen bzw. Polymerisa-  
te zur Herstellung von Kanal-Sekundärelektronenvervielfach-  
Röhren oder -Platten oder Fangelektroden und ein Verfahren zur  
Herstellung der Zubereitungen.

Kanal-Sekundärelektronenröhren sind anstelle der herkömmlichen  
getrennten Dynoden- bzw. Sekundäremissionskathoden-Vervielfa-  
cher hauptsächlich zum Feststellen und Fühlen von geladenen  
Partikeln, Photonen oder Röntgenstrahlen in großem Umfang ver-  
wendet worden. Im allgemeinen werden sie aus Bleiglas oder  
VII/XX/ha

W (089) 98 82 73  
98 70 43  
98 33 10

8 München 80, Mauerlarchenstraße 45  
Telexname: BERGSTAPATENT München  
TELEX: 052450 BERG d

- 2 -  
Banken: Bayerische Vereinsbank München 453 100  
Hypo-Bank München 389 000 2624  
Postcheck München 653 43-808

709837/0654

Keramik hergestellt und weisen eine Schicht auf der inneren Wandung auf, die Sekundärelektronen abgeben kann und einen entsprechenden Widerstand aufweist. Von der Innenfläche abgegebene Sekundärelektronen werden in einem hohen elektrischen Feld beschleunigt, so daß die Sekundärelektronenemission wiederholt periodisch durchgeführt werden kann, um die Sekundärelektronen zu vervielfachen. Zur Zeit sind eine Dünnschicht-Sekundärelektronen-Vervielfacherröhre mit einem Bleiglaskolben, dessen Innenwandung allein halbleitend ist und Sekundärelektronen abgeben kann, und eine Volumen-Vervielfacherröhre auf dem Markt, deren Kolben selbst aus einem Material mit einem entsprechenden Leitfähigkeitsgrad hergestellt ist und eine Sekundärelektronenemission schafft, wobei das Material beispielsweise  $ZnTiO_3$  oder  $BaTiO_3$  sein kann. In Abhängigkeit von der Ausführung können die Sekundärelektronen-Vervielfacherröhren in lineare und kreisförmige unterteilt werden. Die lineare Ausführungsform ist ohne Schwierigkeit für eine "Ionenrückkopplung" geeignet, d.h. für einen Effekt, der durch die Ionisation von Restgas im Vakuum hervorgerufen wird, und pflegt in der praktischen Ausführung viele Schwierigkeiten zu bereiten. Infolgedessen ist die kreisförmige Ausführungsform in großem Umfang verwendet worden, aber die Herstellung von kreisförmigen bzw. Zirkular-Elektronenvervielfacher-Röhren bringt ebenfalls viele Schwierigkeiten mit sich. Die Vorteile der Sekundärelektronen-Vervielfacherröhren sind ihr kompakter Aufbau, ihr geringes Gewicht, ihre hohe Verstärkung und ein niedriges Rauschen und ergeben sich insbesondere dann, wenn die Verviel-

facherröhren beim Impulszählen verwendet werden. Sie haben jedoch auch Nachteile, da sie sehr teuer sind und dazu neigen, aufgrund ihres Aufbaus und der zerbrechlichen Materialien leicht zu zerbrechen.

Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, sind Elektronenvervielfacherröhren aus polymeren Zubereitungen geschaffen und vorgeführt worden, die sich für eine Sekundärelektronenemission eignen, so daß deren ausgezeichnete Formbarkeit und Biegsamkeit voll ausgenutzt werden kann. Das heißt, eine elektronenleitende polymere Zubereitung wird zu einer Röhre geformt, um eine vollständige, elastisch nachgiebige Kanal-Elektronenvervielfacher-Röhre (FCEM) mit einer hohen Verstärkung zu schaffen. Um die nachteilige Wirkung der Ionenrückkopplung zu beseitigen, können die Elektronenvervielfacher-Röhren mit einem entsprechenden Radius versehen, d.h. entsprechend gekrümmmt bzw. gewölbt sein. Außerdem weisen sie eine hohe Widerstandsfähigkeit und Festigkeit gegenüber mechanischen Schlägen und Beschleunigungsstößen auf, so daß sie in künstlichen Satelliten angebracht werden, um geladene Partikel und Photonen festzustellen sowie zu führen.

Die elastisch nachgebenden Kanal-Elektronenvervielfacher-(FCEM) sind aus elektronenleitenden, polymeren Zubereitungen mit einem spezifischen Durchgangswiderstand zwischen  $10^5$  und  $10^{10} \Omega \text{ cm}$  hergestellt. Im allgemeinen weisen aliphatische Polymerisate eine maximale Sekundäremissionsausbeute  $\sigma_{\max}$  auf, die höher ist als die der aromatischen Polymerisate, und je höher das

Potential von Festkörpern ist, umso höher wird die Sekundärelektronenausbeute  $\delta'$ , wobei die maximale Sekundärelektronenausbeute  $\delta'_{\max}$  erhalten wird, wenn die Primärenergie  $E_p \max$  200 bis 300eV niedrig ist. Das heißt, die Sekundärausbeute  $\delta'$  ist verhältnismäßig hoch, wenn die Primärenergie kleiner als 200 bis 300eV ist. Folglich hat ein Elektron, welches mit einer vorbestimmten Beschleunigungsspannung erregt wird, um auf die Innenwandung der Vervielfacherröhre aufzutreffen, eine höher Anzahl von Bombardierungen oder Einschlägen und eine verhältnismäßig hohe Ausbeute. Die Verstärkung wird dann ausgedrückt durch  $G = \delta'^n$ , so daß eine hohe Verstärkung von  $10^8$  bei einer (Nach-)Beschleunigungs- spannung von 3kV erhalten wird.

Im allgemeinen kann die elektronenleitende polymere Zubereitung für Elektronenvervielfacher folgendermaßen aufgeteilt werden:  
(I) in feinkörnig bzw. granuliert dispergierte polymere Zubereitungen, in welchen Ruß, Graphit oder Metall in einem isolierenden Polymerisat mit einer verhältnismäßig hohen Sekundärausbeute feinkörnig dispergiert ist; (II) in molekular dispergierte polymere Zubereitungen, in welchen ein organischer Halbleiter in einem isolierenden Polymerisat mit einer verhältnismäßig hohen Sekundärausbeute molekular dispergiert oder verteilt bzw. aufgelöst ist; und (III) in organische halbleitende Polymerisate mit einem entsprechenden Sekundärelektronen-Emissionsvermögen. Diese Zubereitungen sind in der US-PS 3 808 494, der GB-PS 1 288 816, der Kan-PS 883 443 und der DT-PS 1 964 665 beschrieben, die alle auf die Anmelderin der vorliegenden Anmeldung

dung zurückgehen. Beispielsweise hat ein Sekundärelektronenvervielfacher aus den in diesen Patenten beschriebenen Zubereitungen eine hohe Verstärkung von  $10^8$  bei einer (Nach-)Beschleunigungsspannung von 3kV; jedoch haben die anschließenden Analysen gezeigt, daß die Zählratenabhängigkeit im Hinblick auf die Verstärkung sich in großem Umfang ändert, wie unten noch beschrieben wird.

Das heißt, die Sekundärelektronenvervielfacher-Röhren aus den feinkörnig dispergierten polymeren Zubereitungen (I) haben eine schlechte Zählratenabhängigkeit. Insbesondere bei einer Zunahme der Zählrate beginnt die Verstärkung bei einer Zählrate abzunehmen, die erheblich niedriger ist als ein theoretischer, kritischer Wert, so daß eine Sättigung des Ausgangsstroms eintritt. Jedoch weisen die Sekundärelektronenvervielfacher-Röhren aus den molekular dispergierten bzw. verteilten, polymeren Zubereitungen (II) oder der organischen halbleitenden Polymerisaten (III) eine ausgezeichnete Zählabhängigkeit auf, die im wesentlichen dem theoretischen Wert entspricht. Das heißt, die Verstärkung nimmt sogar bei einer hohen Zählrate nicht ab, so daß ein großer Ausgangsstrom erhalten werden kann. Jedoch haben einige dieser Zubereitungen (II) oder (III) einen ausreichend hohen, spezifischen Durchgangswiderstand von  $10^5$  bis  $10^{10} \Omega \text{ cm}$  und die geforderte Formbarkeit. Darüberhinaus ist bzw. erfolgt ihre Minderung bzw. Verschlechterung durch Wärme schnell, und sie erzeugen bei einer Zersetzung Gase. Infolgedessen ergibt sich eine Schwierigkeit dadurch, daß die Elektronenvervielfacher-Röhren nicht ohne

weiteres aus diesen Zubereitungen (II) oder (III) hergestellt werden können.

Gemäß der Erfindung sollen daher polymere Zubereitungen für Sekundärelektronenvervielfacher mit einer ausgezeichneten Zählratenabhängigkeit im Hinblick auf die Verstärkung und einen elektrischen Widerstand geschaffen werden, welcher weniger von der Temperatur abhängig ist. Ferner sollen polymers Zubereitungen für Sekundärelektronenvervielfacher mit einer hohen Beständigkeit gegenüber Wärme und einer guten Verformbarkeit, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung geschaffen werden.

Gemäß der Erfindung sind daher polymere Zubereitungen für Sekundärelektronenvervielfacher geschaffen, bei welchen molekular dispergierte bzw. dispergierende Partikel und feinkörnig dispergierte bzw. dispergierende Partikel gemischt werden.

Die Erfindung schafft somit polymere Zubereitungen zur Herstellung von Sekundärelektronenvervielfacher-Röhren. Die polymeren Zubereitungen können hierbei durch die Kombinationen bzw. Verbindungen von (1) isolierenden Polymeren bzw. Polymerisaten mit hoher Sekundärausbeute, von (2) leitenden Partikeln, wie Ruß, Graphit oder Metallpartikeln, welche in den isolierenden Polymerisaten feinkörnig (granuliert) dispergiert sein können und von (3) organischen Halbleitern geschaffen werden, die in den isolierenden Polymerisaten lösbar und mit diesen verträglich sind, sowie in ihnen molekular dispergiert werden können. Die organischen

Halbleiter können organische halbleitende Polymerisate sein, wobei die Polymerisate selbst leitend sind.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von bevorzugten Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die anliegenden Zeichnungen im einzelnen erläutert. Es zeigen:

Fig.1 eine Darstellung zur Erläuterung der Leitung und einer Elektronenemission einer feinkörnig bzw. granuliert dispergierten polymeren Zubereitung;

Fig.2 Zählraten-Abhängigkeits-Kennlinien, wobei mit A die Kennlinie einer feinkörnig dispergierten Ausführungsform FCEM, mit B die Kennlinie einer molekular dispergierten Ausführungsform FCEM und mit C die Kennlinie einer Ausführungsform FCEM gemäß der Erfindung bezeichnet ist;

Fig.3 eine Kurve, welche die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands jeder FCEM-Ausführungsform zeigt, wobei mit A die Kennlinie einer feinkörnig dispergierten polymeren Zubereitung, mit B die einer molekular dispergierten polymeren Zubereitung und mit C die einer polymeren Zubereitung gemäß der Erfindung bezeichnet ist;

Fig.4 Kurven, in welchen die Spinkonzentrationen (Radikal-

konzentrationen), d.h. die thermische Stabilität von Ladungsübertragungs-Komplexen bzw. -Anordnungen, wie KTCNQ, NaTCNQ, Tetramethylammonium TCNQ und Methylammonium TCNQ, wiedergegeben sind; und

Fig.5 eine Kennlinie, in welcher die Beziehung zwischen dem spezifischen Durchgangswiderstand und einer Menge von feinkörnig dispergierten, leitenden Partikeln dargestellt ist, die einem Polymerisat beigemengt sind.

Zuerst werden die vom Erfinder durchgeführten, umfangreichen Analysen und Untersuchungen der Beziehung zwischen den verschiedenen Arten von Sekundärelektronen abgebenden Materialien, die aus elektronenleitenden, polymeren Zubereitungen bestehen, und den Sekundärelektronenvervielfacher-Kennwerten beschrieben.

(I) Bei feinkörnig verteilten polymeren Zubereitungen gilt im allgemeinen, je höher das Ionisationspotential eines festen bzw. haltbaren Polymerisats ist, umso höher wird die Sekundäremissionsausbeute  $\delta$ . Dies erklärt auch die Tatsache, daß aliphatische Polymerivate eine höhere Sekundäremissionsausbeute als aromatische Polymerivate haben, und daß eine Neigung bzw. Tendenz vorhanden ist, daß isolierende Polymerivate im Gegensatz zu den Eigenschaften von polymeren, organischen Halbleitern, deren Leitfähigkeit auf konjugierte  $\pi$ -Elektronen zurückzuführen ist, eine höhere Ausbeute  $\delta$  haben. Infolgedessen ist es sehr leicht, isolie-

rende Polymerisate mit einer höheren Sekundärausbeute  $\delta'$  und einer ausgezeichneten Formbarkeit auszuwählen. Diese ausgewählten Polymerisate werden als Grundpolymerisate verwendet, zu welchen feinkörnig dispergierte Partikel, wie Ruß, Graphit, Metall oder Metalloxide beigemischt werden. Diese Mischung wird geknetet, um eine Sekundärelektronen abgebende, polymere Zubereitung mit einem spezifischen Durchgangswiderstand in der Größenordnung von  $10^5$  bis  $10^{10} \Omega$  cm zu schaffen. Die feinkörnig dispergierten Partikel weisen auf elektrisch leitende Partikel hin, welche in den Grundpolymeren nicht lösbar sind, und welche in ihnen in Form von Körnchen oder Partikeln bzw. Teilchen dispergiert sind. Im allgemeinen sind es feinverteilte Partikel aus Silber, Nickel und anderen Metallen, Ruß und Graphit. Wenn diese feinkörnig dispergierten Partikel mit einem Polymer geknetet werden, hängt der elektrische Widerstand dieser Zubereitung von der Anzahl der einander berührenden, leitenden Partikel, wie in Fig.1 dargestellt ist, und von der Elektronenwanderung durch Kanäle ab, die durch die leitenden Partikel in dem Grundpolymerisat gebildet sind. In Fig.1 sind ein Grundpolymerisat 1, Elektroden 2, feinkörnig dispergierte, leitende Partikel 3, eine Gleichspannungsquelle 4 und Sekundärelektronen 5 dargestellt, die von der Oberfläche des Polymerisats 1 emittiert sind.

Beispielsweise wird eine Zubereitung aus Polyvinylchlorid und Polyurethan als Grundpolymerisat verwendet, und Ruß (mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von  $400\text{\AA}$ ) wird dem Grundpolymerisat beigemischt. Die Zähleratenabhängigkeit von Sekundärelek-

tronenvervielfacher-Röhren, die aus den auf diese Weise aufbereiteten, elektronenleitenden, polymeren Zubereitungen hergestellt sind, in einer Röhre (mit einem Innendurchmesser von 1,2mm, einem Außendurchmesser von 3,6mm und einer Länge von 11cm) ist in Fig.2 dargestellt.

Die Vervielfacherröhre wies einen spezifischen Durchgangswiderstand von  $10^6 \Omega \text{ cm}$  und einen Widerstand von  $10^8 \Omega$  auf und hatte eine Verstärkung von  $10^8$ . Bei einer Zunahme der Zählrate nahm die Verstärkung erheblich ab, und das Ausgangsstromverhältnis  $I_o/I_d$  (wobei  $I_o$  der Ausgangsstrom und  $I_d$  der Röhrenstrom ist) erreichte nicht einen theoretischen Grenzwert von  $10^{-1}$ , sondern war bei  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  gesättigt. Kombinationen von anderen feinkörnig dispergierten Partikeln und Polymerisaten ergaben einen weiteren Abfall in der Zählratenabhängigkeit, und in den meisten Fällen ergab sich die Sättigung bei einem Ausgangsstromverhältnis von  $10^{-5}$ . Die Kennlinie A in Fig.2 stellt die annehmbarste, Sekundärelektronen abgebende Zubereitung dar, in welcher dispergierter Ruß mit einer verhältnismäßig kleinen durchschnittlichen Partikelgröße von  $400\text{\AA}$  dispergiert war und welcher in der Weise hergestellt wurde, daß diese leitenden Partikel optimal ausgerichtet waren. Folglich hat sich herausgestellt, daß die Sekundärelektronenvervielfacher-Röhren, die einen größeren Ausgangstrom schaffen können, der beinahe gleich einem theoretischen Grenzwert ist, nicht aus diesen feinkörnig dispergierten, polymeren Zubereitungen hergestellt werden können.

Wie jedoch aus der Kennlinie A in Fig.3 zu ersehen ist, ist der elektrische Widerstand der vorstehend angeführten, feinkörnig dispergierten, polymeren Zubereitung weniger temperaturabhängig und hat einen positiven, wenn auch kleinen, Temperaturkoeffizienten. Dies ist eine sehr vorteilhafte Eigenschaft der Sekundär-elektronenvervielfacher-Röhren, wenn sie in der Praxis verwendet werden.

Bei molekular dispergierten polymeren Zubereitungen (II) haben die Grundpolymerisate eine höhere Sekundärausbeute  $\delta$  und eine ausgezeichnete Formbarkeit. Die molekular dispergierten, leitenden Moleküle weisen auf organische Halbleiter hin, welche in den Grundpolymerisaten lösbar und in ihnen molekular dispergiert sind, und sind vorzugsweise Ladungsübertragungskomplexe bzw. -anordnungen und sind im allgemeinen Ionenradikalsalze. Von diesen leitenden Molekülen sind Ionenradikalsalze, deren Elektronenakzeptor 7,7,8,8,-Tetraxyanochinodimethan (das in der vorliegenden Beschreibung als "TCNQ" bezeichnet wird) oder p-Chloranil ist, <sup>/oder</sup> werden in polaren Elektronendonator-Polymerisaten dispergiert, um eine molekular dispergierte, polymere Zubereitung zu schaffen. Von diesen molekular dispergierten, leitenden Molekülen hat das TCNQ-Salz eine hohe Leitfähigkeit und ist sehr stabil, aber die meisten TCNQ-Radikalsalze, deren Elektronendonatoren Moleküle sind, die Stickstoff (beispielsweise Amine) enthalten, können wegen ihrer Schmelz- und Zersetzungspunkte, die niedriger als 150°C sind, mit Polymerisaten bei einer Formtemperatur, die höher als 150°C ist, gemischt und geknetet werden. Von diesen

TCNQ-Salzen sind die, die einer Formtemperatur bis 200°C stand-halten können, Metall-TCNQ-Salze, deren Elektronendonatoren Metalle (insbesondere Alkalimetalle) sind, wie in Fig.4 dargestellt ist. Diese stabilen Metall-TCNQ-Salze haben jedoch den Nachteil, daß ihr spezifischer Durchgangswiderstand  $10^3$  bis  $10^6 \Omega$  cm hoch ist. Als ein Beispiel sind die Kenndaten einer Sekundärelektronenvervielfacher-Röhre dargestellt, die aus einer molekularen dispergierten, polymeren Zubereitung mit einem spezifischen Durchgangswiderstand von  $10^{10} \Omega$  cm gebildet ist, welche durch Mischen und Kneten von feinverteilten NaTCNQ-Partikeln (mit einem spezifischen Durchgangswiderstand von  $10^5 \Omega$  cm) mit einem Grundpolymerisat aus Polyvinylchlorid (PVC) und Polyurethan (PU) aufbereitet wurde. Da die leitenden Moleküle von NaTCNQ einen hohen spezifischen Durchgangswiderstand von  $10^5 \Omega$  cm haben, ist es sehr schwierig, eine PVC- + PU- + NaTCNQ-Zubereitung mit einem spezifischen Durchgangswiderstand von weniger als  $10^{10} \Omega$  cm zu schaffen, ohne die Formbarkeit nachteilig zu beeinflussen. (Im allgemeinen wird, wenn ein Zusatzstoff von mehr als 40 Volumenprozent beigemischt wird, die Formbarkeit der polymeren Zubereitung nachteilig beeinflußt.)

Die Vervielfacherröhre aus dieser Zubereitung weist eine hohe Verstärkung von  $10^8$  auf, und ihre Zählratenabhängigkeit ist durch die Kennlinie B in Fig.2 wiedergegeben. Aus dieser ist zu ersehen, daß, selbst wenn das Ausgangstromverhältnis  $I_0/I_d$  gleich einem theoretischen Grenzwert von  $10^{-1}$  ist, die Abnahme der Zählratenabhängigkeit bei einer niedrigen Zählrate beginnt. Der Grund

hierfür ist darin zu sehen, daß der Widerstand dieser Verviel-facherröhre sehr hoch und  $10^{12} \Omega$  cm ist (der spezifische Durch-gangswiderstand ist  $10^{10} \Omega$  cm). Mit anderen Worten, die Zube-reitung hat den Nachteil, daß ihr Widerstand nicht auf  $10^8$  bis  $10^9 \Omega$  cm (aufgrund eines spezifischen Durchgangswiderstands von  $10^6$  bis  $10^7 \Omega$  cm) herabgesetzt werden kann, und außerdem weist der elektrische Widerstand der Vervielfacherröhre einen großen negativen Temperaturkoeffizienten auf, wie durch die Kennlinie B in Fig.3 dargestellt ist. Dies ist jedoch in der Praxis sehr nachteilig.

Auch wenn Sekundärelektronenvervielfacher-Röhren aus der moleku-lar dispergierten, polymeren Zubereitung eine ausgezeichnete Elek-tronenvervielfachungs-Kennlinie haben, ist ihr spezifischer Durch-gangswiderstand  $10^{10} \Omega$  cm hoch, welcher dadurch sehr viel höher als ein optimaler spezifischer Widerstand von  $10^6$  bis  $10^9 \Omega$  cm ist. Außerdem hat die molekular dispergierte, polymere Zuberei-tung eine schlechte thermische Stabilität und weist einen hohen Widerstandstemperaturkoeffizienten auf. Dies sind die Gründe da-für, weshalb das Formen bzw. Pressen von Elektronenvervielfa-cher-Röhren aus einer molekular dispergierten, polymeren Zube-reitung in der Praxis sehr schwierig gewesen ist.

Durch die Erfindung sind nunmehr neue und ausgezeichnete Sekun-därelektronen abgebende Materialien geschaffen, welche die syn-ergetische Wirkung der Verbindungen der vorbeschriebenen Polyme-rivate (I) und (II) aufweisen. Das heißt, die Gründe, warum die

Sekundärelektronenvervielfacher-Röhren aus der feinkörnig dispergierten, polymeren Zubereitung (I) einen niedrigeren maximalen Ausgangsstrom haben, sind die, daß, selbst wenn ihr Widerstand  $10^8 \Omega$  cm ( $10^6 \Omega$  cm im Hinblick auf den spezifischen Durchgangswiderstand) ist, kann der Widerstandswert der Grundpolymerisat-Mikrodomänen nicht herabgesetzt werden, da die feinkörnig dispergierten, leitenden Partikel sich nicht in den Grundpolymerisaten auflösen, so daß wenn die Sekundärelektronen 5 emittiert bzw. abgegeben werden, wie in Fig.1 dargestellt ist, die Zufuhr von Elektronen aus den leitenden Partikeln nicht ausreicht, um die positiv geladene Oberfläche zu neutralisieren.

Infolgedessen werden gemäß der Erfindung die molekular dispergierten, leitenden Moleküle den Grundpolymerisaten beigemischt, um einen spezifischen Durchgangswiderstand von weniger als  $10^{11} \Omega$  cm zu erhalten, und die feinkörnig dispergierten, leitenden Partikel werden ferner hinzugefügt, um den spezifischen Widerstand auf  $10^5$  bis  $10^9 \Omega$  cm zu verkleinern. Auf diese Weise kann die elektronenleitende, polymere Zubereitung mit einem optimalen spezifischen Widerstand zur Herstellung von Sekundärelektronenvervielfacher-Röhren geschaffen werden. Da die Grundpolymerisat-Mikrodomänen einen spezifischen Widerstand von weniger als  $10^{11} \Omega$  cm haben, so daß die Elektronenwanderung bzw. -drift sehr erleichtert werden kann, kann die Zufuhr von Elektronen zu der Oberfläche, von welcher die Elektronen abgegeben werden, durch Leitungskanäle erheblich erleichtert werden, die hauptsächlich aus den feinkörnig verteilten, leitenden Partikeln be-

stehen und einen optimalen spezifischen Widerstand von  $10^5$  bis  $10^9 \Omega$  cm haben. Wenn eine polymere Zubereitung aus einem isolierenden Grundpolymerisat und molekular dispergierten, leitenden Molekülen einen spezifischen Durchgangswiderstand hat, der höher als  $10^{11} \Omega$  cm ist, weist sie nicht die vielen Vorzüge und Vorteile der Sekundärelektronen abgebenden, polymeren Zubereitungen gemäß der Erfindung auf. Wenn sie jedoch einen spezifischen Durchgangswiderstand zwischen  $10^8$  und  $10^{11} \Omega$  cm hat, können die feinkörnig dispergierten, leitenden Partikel weiter beigemischt werden, so daß die überraschenden Wirkungen der Erfindung erhalten werden können, da der spezifische Durchgangswiderstand auf  $10^5$  bis  $10^9 \Omega$  cm herabgesetzt werden kann. Wenn jedoch der spezifische Durchgangswiderstand kleiner als  $10^8 \Omega$  cm ist, ist ein weiteres Zusetzen von feinkörnig dispergierten, leitenden Partikeln überhaupt nicht mehr nötig.

Die Sekundärelektronen abgebenden, polymeren Zubereitungen gemäß der Erfindung haben einen optimalen Widerstandswert und ausgezeichnete Sekundärelektronenvervielfachungs-Eigenschaften bzw. -Kennwerte. Da die feinkörnig dispergierten Partikel, die beigemischt werden, weniger als 40 Volumenprozent haben, wird die Formbarkeit der polymeren Zubereitung überhaupt nicht nachteilig beeinflußt, so daß die Zubereitungen gemäß der Erfindung in derselben Weise geformt bzw. gepreßt werden können, wie angebotene Polymerisate und Kunststoffe, die auf verschiedenen Gebieten verwendet werden.

Gemäß der Erfindung können die molekular dispergierten Moleküle mit einem verhältnismäßig hohen spezifischen Widerstand verwendet werden, soweit die Endprodukte oder -materialien einen spezifischen Durchgangswiderstand von weniger als  $10^{11} \Omega$  cm haben, so daß eine große Vielfalt von molekular dispergierten Molekülen ausgewählt werden kann. Folglich können ausgezeichnete Sekundärelektronen vervielfachende Materialien durch die Auswahl von molekular dispergierten, leitenden Molekülen geschaffen werden, welche stabil sind und eine höhere Wärmebeständigkeit aufweisen.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß eine Widerstandsveränderung infolge der Bedingungen beim Formen minimal ist. Das heißt, die Widerstandskonstanz kann gewährleistet werden, und die Temperaturabhängigkeit des Widerstandswerts kann auf ein Minimum herabgesetzt werden.

Im allgemeinen ändert sich der Widerstandswert einer feinkörnig dispergierten, polymeren Zubereitung, wie in Fig.5 dargestellt ist, in Abhängigkeit von der Menge der beigemischten, leitenden Partikel, und es ist bekannt, daß sich der spezifische Widerstand in großem Umfang in dem Bereich zwischen  $10^5$  und  $10^{10} \Omega$  cm in Abhängigkeit von einer sehr kleinen Änderung der Mengen und der Formbedingungen ändert. Dieser Widerstandsunterschied ist insbesondere dann beachtlich, wenn leitende Partikel mit einer Kettenanordnung, wie Ruß, beigemischt werden. Andererseits weisen die molekular dispergierten, polymeren Zubereitungen (II) unabhängig

von den Formen, in welchen sie gebildet werden, und den Formbedingungen einen stabilen spezifischen Widerstand auf.

Wie oben beschrieben, haben die elektronenabgebenden, polymeren Zubereitungen, die sowohl die feinkörnig dispergierten, leitenden Partikel als auch molekular dispergierte, leitende Moleküle enthalten, einen Widerstand, dessen Änderung äußerst klein ist, und einen kleinen negativen Temperaturkoeffizienten, wie durch die Kennlinien C in Fig. 3 gezeigt ist. Beispielsweise ist, wie durch die Kennlinie C in Fig. 3 gezeigt ist, die Temperaturabhängigkeit des Widerstands sehr klein. Dies bedeutet, daß die Sekundärelektronen abgebenden, polymeren Zubereitungen gemäß der Erfindung einen sehr stabilen, spezifischen Widerstand aufweisen. Außerdem haben sie einen negativen und niedrigen Temperaturkoeffizienten im Gegensatz zu molekular dispergierten, polymeren Zubereitungen (II). Der Grund dafür ist, daß ein negativer und hoher Temperaturkoeffizient einer molekular dispergierten, polymeren Zubereitung durch den Zusatz von feinkörnig dispergierten, leitenden Partikeln ausgeglichen wird, welche der polymeren Zubereitung die positive Temperaturabhängigkeit des Widerstands verleihen. Auf diese Weise schafft die Erfindung besonders hervorragende, Sekundärelektronen abgebende, polymere Zubereitungen, die insbesondere zur Herstellung von Sekundärelektronenvervielfacher-Röhren geeignet sind.

Als nächstes werden chemische Verbindungen beschrieben, welche bei der Erfindung verwendet werden können. Als molekular disper-

gierte, leitende Moleküle werden vorzugsweise komplexe, ladungsübertragende, organische Halbleiter verwendet, deren Elektronenakzeptoren Tetracyanoäthylen, TCNQ, p-Chloranil, Trinitrobenzol usw.. sind, und deren Elektronendonatoren Amine , Anilinderivate, Tetrathiofluvalene, Phenothiazine, Oniumkationen und Metalle sind. Da sie mit Grundpolymerisaten gemischt und geknetet und in eine entsprechende Form durch Strangpressen, Extrudieren u.ä. gebildet werden, müssen sie eine ausreichende Wärmebeständigkeit bei einer Formtemperatur und dürfen sich nicht zersetzen, indem sie Gase erzeugen. Infolgedessen werden, wie vorstehend beschrieben, Metall-TCNQ-Salze bevorzugt, und insbesondere werden vorzugsweise NaTCNQ und KTCNQ verwendet. Ihre Wärmebeständigkeit kann jedoch nicht in Betracht gezogen werden, wenn sie einem Grundpolymersat beigemischt werden, welches in einem Lösungsmittel aufgelöst und aufgebracht wird, um eine Sekundärelektronen abgebende Schicht u.ä. zu bilden. In diesem Fall werden vorzugsweise molekular dispergierte, leitende Moleküle mit einem verhältnismäßig niedrigem Dampfdruck ausgewählt, und eine derartige Auswahl ist sehr leicht durchführbar. haben

Grundpolymerisate, zu welchen die molekular dispergierten, leitenden Moleküle (Ladungsübertragungskomplexe) gehören, müssen polare Form haben und müssen eine hohe Sekundärausbeute aufweisen. Beispielsweise sind sie PVC, PU, Polyvinylfluoride, Silikonharze, Polyvinylazetate, Polyviniliden-Fluoride, Polyacrylonitril-Syrol, Polyester, Polyazetale, Polyamide, Phenolharze, Epoxyharze, Melaminharze usw. Außerdem werden ihre Ko-

polymerisate oder -mischungen oder -zusammensetzungen, zu welchen polare Weichmacher beige mischt werden, verwendet. Die Ladungsübertragungskomplexe bzw. -anordnungen sind in den Elektronendonator-Polymerisaten löslicher. Infolgedessen werden als Elektronendonator-Polymerisate, wie Polyamide, Polyurethane, Polyvinylpyridine, Irene, Polyvinyl-Pyroridone, Polyacrylamide, Polyvinyl-Karbazole, deren Kopolymerisate und Mischungen, verwendet. Um deren Wärmebeständigkeit und Formbarkeit zu verbessern, können entsprechende Additive oder Zusatzstoffe beige mischt werden.

Da die vorbeschriebenen, molekular dispergierten leitenden Moleküle in den oben beschriebenen Grundpolymerisaten lösbar oder mit ihnen verträglich sind, ist es nicht notwendig, daß alle beige mischten leitenden Moleküle vollständig in den Grundpolymerisaten aufgelöst werden, solange die Enderzeugnisse oder -zusammensetzungen einen spezifischen Durchgangswiderstand von weniger als  $10^{11} \Omega$  cm haben.

Als feinkörnig dispergierte, leitende Partikel werden im allgemeinen meist Kohlenstoff und Graphit verwendet, es können aber auch feinverteilte Metallpartikel verwendet werden. Von diesen Partikeln sind Ni- und Ag-Partikel sehr stabil. Rußpartikel haben eine doppelte Funktion, da sie als leitende Partikel in einem Polymerisat dienen und dessen mechanischen Aufbau verstärken. Ferner ergibt sich bei Zusatz von Ruß eine verbesserte Formbarkeit, eine bessere Wärmebeständigkeit und eine höhere mecha-

nische Festigkeit beim Formen.

In der vorliegenden Beschreibung weist der Begriff "Partikel" auf solche hin, deren Partikelgröße von zehn Mikron bis zehn Millimikron reichen, und welche nicht in einem Grundpolymerisat löslich sind, aber in ihm feinkörnig verteilt sind. Es braucht nicht besonders betont zu werden, daß je kleiner ihre Partikelgröße ist, sie um so besser und gleichmäßiger dispergiert werden und die Formbarkeit umso mehr verbessert wird.

Als nächstes werden einige Beispiele der Erfindung beschrieben.

Beispiel 1

25g von NaTCNQ werden einer Mischung von 60g PVC und PU beige mischt, um eine Mischung mit einem spezifischen Durchgangswiderstand von  $2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  bei  $20^\circ\text{C}$  zu schaffen. Ferner wurden 15g Ruß dieser Mischung beige mischt und bei  $170^\circ\text{C}$  in einer erwärmteten Walze geknetet. Die geknetete Zubereitung wurde zu einer Röhre mit einem Innendurchmesser von 1,2mm, einem Außen durchmesser von 3,6mm, einer Länge von 11cm (gleich 110mm) einem Kegeldurchmesser von 1cm (= 10mm) und einer Kegellänge von 15mm geformt. Die auf diese Weise hergestellte Sekundärelektronenvervielfacher-Röhre hatte einen Widerstand von  $10^9 \Omega$ , und wies eine ausgezeichnete Zählratenabhängigkeit auf, wie durch die Kennlinie C in Fig. 2 gezeigt ist. Das heißt, die Verstärkung betrug  $10^8$  bei 3kV, und das maximale Ausgangstromverhältnis

nis  $I_o/I_d$  betrug 0,3, was damit beinahe gleich dem theoretischen Grenzwert ist. Infolgedessen könnte die Vervielfacherröhre bei einer hohen Verstärkung von  $10^8$  bis  $10^4$  bis  $10^5$  Zählungen pro Sekunde (CPS) verwendet werden.

Die Analyse der Zubereitung bzw. Zusammensetzung zeigte, daß ein Material aus 50 bis 70% (PVC + PU), aus 40 bis 12% NaTCNQ und aus 10 bis 18% Ruß eine ausgezeichnete Zählratenabhängigkeit aufweist.

Beispiel 2

60g Polyurethan, 30g KTCNQ und 17g Ruß wurden gemischt und geknetet, und die geknetete Zusammensetzung wurde zu einer Sekundärelektronenvervielfacherröhre geformt, wie im Beispiel 1. Die Vervielfacherröhre hatte eine Widerstand von  $4 \times 10^8 \Omega$ , eine Verstärkung von  $2 \times 10^8$  bei 3kV, ein maximales Ausgangsstromverhältnis  $I_o/I_d$  von 0,3 und einen maximalen Ausgangsstrom von 4,5  $\mu$ A.

Beispiel 3

10g der entsprechend dem Beispiel 2 erhaltenen, gekneteten Zusammensetzung wurde in 40g Tetrahydrofuran dispergiert, um einen Anstrich bzw. einen Auftrag zu schaffen. Der Auftrag wurde auf die Innenfläche eines gekrümmten Glasröhre mit einem Innendurchmesser von 2mm, einem Außendurchmesser von 3,5mm und einer

Länge von 100mm aufgebracht und wurde mittels erhitze Luft getrocknet. Danach wurde ein Silberauftrag aufgebracht, um Elektroden zu bilden. Die auf diese Weise geschaffene Vervielfacherröhre hatte einen spezifischen Widerstand von  $3 \times 10^9 \Omega$ , eine Verstärkung von  $1,6 \times 10^8$  bei 3kV, ein maximales Ausgangsstromverhältnis  $I_0/I_d$  von 0,33 und einen maximalen Ausgangsstrom  $I_0$  von  $3,3 \times 10^{-7}$  uA.

Zur Herstellung Elektronenvervielfacher-Röhren gemäß der Erfindung können außer den bekannten Verfahren, wie (1) Mischen und Extrudieren, und (2) Auflösen und Dispergieren in einem Lösungsmittel sowie Auftragen oder Aufbringen der Lösung oder des Auftrags auf die Oberflächen von Formen oder Substraten entsprechender Form auch irgendwelche neuen Verfahren angewendet werden. Das heißt, nur die feinkörnig dispergierten, leitenden Partikel können einem Grundpolymerisat beigemischt, geknetet und in eine geforderte Form einer Vervielfacherröhre, (beispielsweise in eine rohrförmige Form) extrudiert werden. Andererseits kann dieselbe polymere Zubereitung in einem Lösungsmittel aufgelöst und auf eine Röhrenform aufgebracht werden. Diese Formen können in eine Lösung aus den molekularen dispergierten, leitenden Molekülen (d.h. den ladungsübertragenden, organischen Halbleitern) getaucht werden, so daß die leitenden Moleküle an den Formen entsprechend dotiert sind. Auf diese Weise können Elektronenvervielfacher-Röhren geschaffen werden, welche dieselben Eigenschaften wie die Röhren aufweisen, die durch eines der herkömmlichen, vorbeschriebenen Verfahren (1) oder (2) hergestellt

sind. Hierbei sollte jedoch beachtet werden, daß die Zubereitung aus einem Grundpolymerisat und den feinkörnig verteilten, leitenden Partikeln einen spezifischen Durchgangswiderstand haben müssen, der höher als  $10^{10} \Omega$  cm ist, und daß die Zubereitung zu einer Röhrenform mit einem Innendurchmesser von 1mm, einem Außendurchmesser von 3,6mm und einer Länge von 100mm geformt werden muß und einen Widerstand haben muß, der höher als etwa  $10^{12} \Omega$  ist. Die auf diese Weise gebildeten Formen werden dann in eine Lösung getaucht, die eine ladungsübertragende Anordnung bzw. einen Komplex enthält, um es auf den Formen zu dotieren, wie nachstehend im einzelnen noch beschrieben wird.

Beispiel 4

83g Polyurethan und 17g Ruß wurden gemischt, erhitzt und geknetet, und die geknetete Zubereitung wurde zu einer Form mit einem Innendurchmesser von 1mm, einem Außendurchmesser von 3,6mm und einer Länge von 100mm geformt. Die auf diese Weise geschaffene Elektronenvervielfacher-Röhre hatte einen Widerstand von  $10^{13} \Omega$  zwischen den Enden. Die Röhre wurde eine Stunde lang in eine Lösung aus Methanol und LiTCNQ getaucht. Nach dem Trocknen wurde sie drei Stunden lang bei  $120^\circ\text{C}$  unter einem verminderteren Druck erhitzt. Die Röhre hatte einen Widerstand von  $5 \times 10^9 \Omega$ . Sie wurde in einem Vakuumgefäß, beispielsweise einem Glockengefäß, aufgestellt, das auf  $10^{-6}$  Torr evakuiert war, um die Zählratenabhängigkeit bei dem Impulszählverfahren festzustellen. Die Verstärkung betrug  $9 \times 10^7$  bei 3kV, und das maximale Ausgangs-

stromverhältnis  $I_0/I_d$  betrug 0,27.

Außer der Sekundärelektronen abgebenden, polymeren Zubereitung aus (einem Grundpolymerisat und molekular dispergierten, leitenden Molekülen und feinkörnig dispergierten, leitenden Partikeln) können polymere Zubereitungen aus (organischen halbleitenden Polymerisaten und feinkörnig verteilten leitenden Partikeln) verwendet werden. In der vorliegenden Beschreibung weist der Begriff "organische halbleitende Polymerisate" auf die Verbindungen hin, in welchen die Polymerisate eine Leitfähigkeit aufweisen und molekular dispergierte leitende Moleküle, welche in den Grundpolymerisaten dispergiert sind, durch eine chemische Bindung mit den Hauptketten oder -zweigen der Grundpolymerisate verbunden sind, so daß die leitenden Stellen in den Polymerisatketten gebildet werden können. Hieraus ist folglich zu ersehen, daß die vorstehende Beschreibung auch die polymere Zubereitung aus (organischen halbleitenden Polymerisaten und feinkörnig dispergierten leitenden Partikeln) mit umfaßt, da die elektronische Leitung von organischen Verbindungen leitenden Kanälen zugeschrieben wird, die zwischen den konjugierten  $\pi$ -Elektronenordnungsstellen gebildet sind. Da jedoch die organisch leitenden Polymerisate Polymerisatketten mit den konjugierten  $\pi$ -Elektronenordnungsstellen haben, ist die Polymerisation dieser Polymerisate in der Praxis schwierig. Sie haben ferner eine nicht-zufriedenstellende Formbarkeit und Wärmebeständigkeit im Vergleich mit den üblicherweise verwendeten Polymerisaten. Der Grundgedanke der Erfindung kann jedoch auch bei Zubereitungen

aus (organischen halbleitenden Polymerisaten und feinkörnig verteilten leitenden Partikeln) erhalten werden, so daß die Wirkungen und Merkmale der Erfindung bei neuen, noch zu entwickelnden, organischen Halbleiterpolymerisaten verbessert werden können. Mit den herkömmlichen, organischen Halbleiterpolymerisaten sind versuchsweise einige Elektronenvervielfacher-Röhren geschaffen worden, wie unten im einzelnen beschrieben wird.

Beispiel 5

Ein organisches Halbleiterpolymerisat mit einem spezifischen Durchgangswiderstand von  $10^{10} \Omega$  cm wurde durch eine Reaktion zwischen TCNQ und einem Teil eines Kopolymerisats aus Poly- 2 - Vinylpyridin und Vinylacetat erhalten. 8,5g der feinverteilten Partikel dieses organischen Halbleiterpolymerisats und 1,5g Ruß wurden gemischt und in 40g Dimethylformamid aufgelöst. Die Lösung wurde mit einer Sandmühle eine Stunde lang dispergiert. Wie bei dem Beispiel 3 wurde dann der Auftrag auf die Innenfläche einer kreisförmigen Glasmöhre aufgebracht, und die auf diese Weise gebildete Elektronenvervielfacher-Röhre hatte einen Widerstand von  $7 \times 10^8 \Omega$ , eine Verstärkung von  $7 \times 10^7$  bei 3kV, und ein maximales Ausgangsstromverhältnis Ib/Id von 0,28 sowie einen maximalen Ausgangsstrom von 1,2 uA.

Die Formen aus der polymeren Zubereitung aus (organischen Halbleiterpolymerisaten und feinkörnig dispergierten, leitenden Partikeln) können mit einer Schicht aus molekular dispergierten,

leitenden Molekülen durch ein Tauchverfahren, das dem vorbeschriebenen ähnlich ist, versehen werden. Das heißt, feinkörnig dispergierte, leitende Partikel können einem Grundpolymerisat eines Elektronendonators beigemengt werden, um eine Zubereitung mit einem spezifischen Durchgangswiderstand zu schaffen, der höher als  $10^{10} \Omega$  cm ist, und die Zubereitung wird dann in die Form einer Elektronenvervielfacher-Röhre gepresst. Die Röhre wird in eine Lösung getaucht, die einen Elektronenakzeptor enthält (beispielsweise TCNQ oder p-Chloranil), um so den Elektronenakzeptor in einer Schicht auf der Oberfläche zu dotieren, um dadurch die komplexe Bildungsreaktion zu beenden. Auf diese Weise kann eine Ladungsübertragende komplizierte Schicht nahe bei der Oberfläche ausgebildet werden, wodurch die Zubereitung (eines organischen Halbleiterpolimerisats und von feinkörnig dispergierten, leitenden Partikeln) in der Nähe der Oberfläche gebildet werden kann, wie unten/<sup>im</sup> einzelnen beschrieben wird.

Beispiel 6

Eine Mischung aus 85g einer gekneteten Zubereitung aus Poly-2-Vinylpyridin und Polyurethan und von 15g Ruß wurde erhitzt und geknetet. Diese geknetete Zubereitung wurde zu einer Röhre mit einem Innendurchmesser von 1mm, einem Außendurchmesser von 3,6mm und einer Länge von 100mm gepresst. Die Röhre hatte einen Widerstand von  $4 \times 10^{13} \Omega$  zwischen den Enden ( $4 \times 10^{11} \Omega$  cm im Hinblick auf den spezifischen Durchgangswiderstand). Sie wurde eineinhalb Stunden lang in eine wässrige Lösung aus Tetracyano-

2707416

10105

äthylen getaucht, und nach dem Trocknen wurde sie drei Stunden lang auf 100°C unter verringertem Druck erhitzt. Der Widerstand zwischen den beiden Enden betrug  $6 \times 10^8 \Omega$ , die Verstärkung war  $1,6 \times 10^8$  bei 3kV, der maximale Ausgangsstrom betrug 1, uA, und das maximale Ausgangstromverhältnis Io/Id war 0,2.

Mit der Erfindung sind somit besonders hervorragende polymere Zubereitungen für die Herstellung von Elektronenvervielfacherröhren geschaffen. Mit diesen Zubereitungen können Elektronenvervielfacher-Röhren mit einer hohen Verstärkung hergestellt werden, und die Verstärkung ändert sich bis zu dem theoretischen Grenzwert der Zählrate nicht. Außerdem liegt der maximale Ausgangsstrom in der Größenordnung von zehn Prozent des Röhrenstroms. Die Zubereitungen gemäß der Erfindung können aus einer großen Vielzahl von chemischen Verbindungen ausgewählt werden und haben hervorragende Eigenschaften im Hinblick auf ihre Temperaturbeständigkeit, ihre Formbarkeit, die Temperaturabhängigkeit des Widerstands und die mechanische Festigkeit, alles Eigenschaften, die für die Herstellung von Elektronenvervielfacherröhren wesentlich sind.

Die Sekundärelektronen abgebenden, polymeren Zubereitungen gemäß der Erfindung können zur Herstellung von Sekundärelektronenvervielfacher-Röhren und Kanalplatten verwendet werden, wobei die Elektronenvervielfacher-Röhren zweidimensional angeordnet sind. Da die Materialien ein hohes Ionisationspotential von Festkörpern haben, kommt es zu einer photoelektrischen Emission infolge

des direkten Einfalls von energiereichen elektromagnetischen Wellen, wie ultravioletten Strahlen im Vakuum, weichen Röntgenstrahlen usw., so daß die Elektronenvervielfacher-Röhren als Detektor für die Strahlen verwendet werden können. Außerdem können sie geladene Partikel, wie Elektronen und Ionen, mit einem höheren Empfindlichkeitsgrad fühlen. Darüber hinaus können sie mit Photokathoden verbunden werden, um Photoelektronenvervielfacher-Röhren zu schaffen. Die Kanalplatten, in denen die Elektronenvervielfacher-Röhren koplanar angeordnet sind, und die schwammartigen oder porösen Kanalplatten können in den zweidimensionalen Informationsverarbeitungsmustern verwendet werden. Ferner können sie bei einer großen Vielzahl von Elektronenröhren angewendet werden, wie beispielsweise bei Multidektoren, Kameraröhren, schnellen Kathodenstrahlröhren, Röntgenbildumwandlern, photoelektrischen Röhren, Bildverstärkern usw.

Patentansprüche

<sup>32</sup>  
Leerseite

2707416

Nummer:  
Int. Cl. 2:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

27 07 416  
H 01 J 1/32  
21. Februar 1977  
15. September 1977

-35- FIG. 1

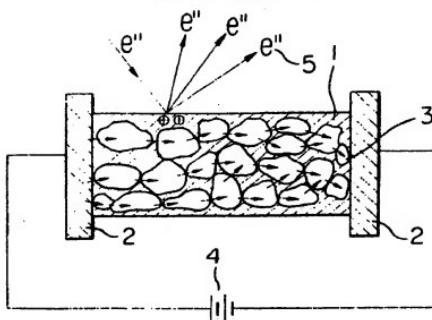
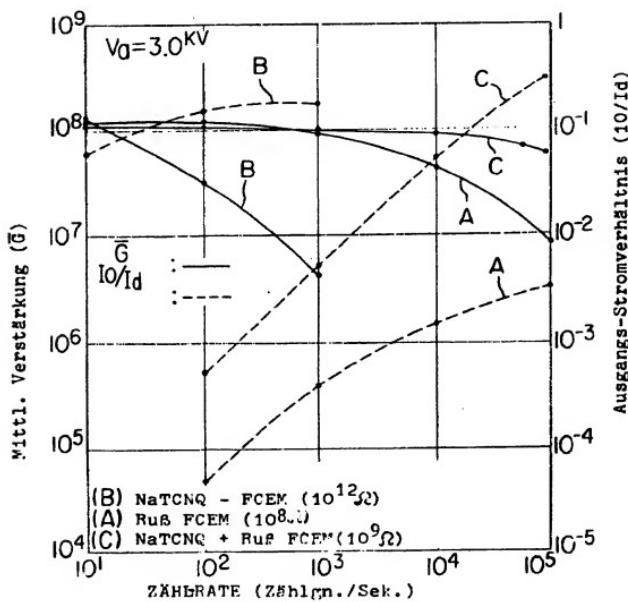


FIG. 2

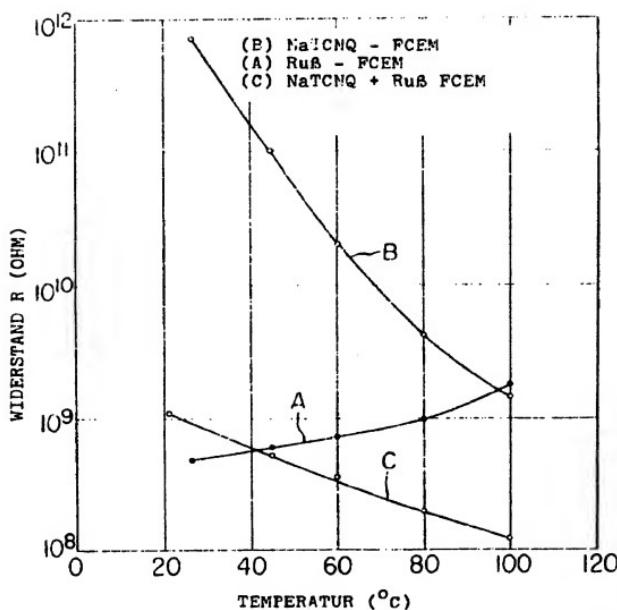


702 27/0654

2707416

-33-

FIG. 3



709 27/0054

2707416

FIG. 4

-34-

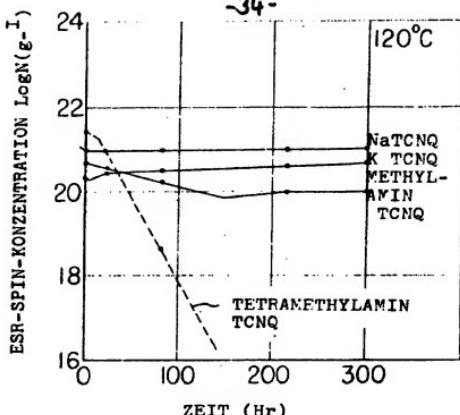
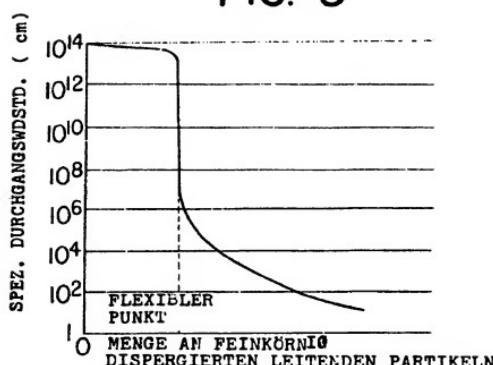


FIG. 5



709337/0654

Docket # PEK-In 1a57

Applic. # 10/718,777

Applicant: Kyek

Lerner Greenberg Steiner LLP

Post Office Box 2480

Hollywood, FL 33022-2480

Tel: (954) 925-1100 Fax: (954) 925-1101